

氮氢共掺杂金刚石中氢的典型红外特征峰的表征*

颜丙敏¹⁾ 贾晓鹏¹⁾ 秦杰明²⁾ 孙士帅¹⁾ 周振翔¹⁾ 房超¹⁾ 马红安^{1)†}

1) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

(2013年10月5日收到; 2013年10月30日收到修改稿)

所有天然 Ia 型金刚石红外光谱中都存在 3107 cm^{-1} 特征峰, 而在金属触媒直接合成的金刚石红外光谱中没有检测出 3107 cm^{-1} 特征峰. 本文在 6.3 GPa , $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 通过 $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ 触媒中添加 P_3N_5 直接合成出具有 3107 cm^{-1} 特征峰的氮氢共掺杂的金刚石. 红外光谱分析表明, 合成的金刚石中氢有两种存在形式: 一种对应着乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动 (3107 cm^{-1}) 和弯曲振动 (1450 cm^{-1}) 的吸收峰, 另一种对应着 sp^3 杂化 $\text{C}-\text{H}$ 键的对称伸缩振动 (2850 cm^{-1}) 和反对称伸缩振动 (2920 cm^{-1}) 的吸收峰. 通过分析发现, 3107 cm^{-1} 吸收峰与金刚石中聚集态的氮原子有关, 当金刚石中没有聚集态的氮元素时, 即使氮含量高也不会出现 3107 cm^{-1} 峰; 并且 2850 和 2920 cm^{-1} 附近的吸收峰比 3107 cm^{-1} 附近的吸收峰更为普遍存在. 这说明 sp^3 杂化 $\text{C}-\text{H}$ 键比乙烯基团的 $\text{C}-\text{H}$ 键更广泛存在于金刚石中, 从两者的峰值看, 天然金刚石中的氢杂质主要以乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 存在. 3107 cm^{-1} 吸收峰与聚集态的氮原子的这种存在关系为天然金刚石形成机制的研究提供了一种新思路, 同时较低的合成条件也可能为氢与其他元素共掺杂合成具有 n 型半导体特性的金刚石提供一个较理想的合成环境.

关键词: 金刚石, 氮氢共掺杂, 红外光谱

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.63.048101

1 引言

金刚石是一种极限多功能超硬材料, 它作为一种宽禁带半导体材料, 具有优异的物理化学性质^[1-5], 在高温、高频、大功率电子器件等高科技领域有极大的应用潜能. 随着对金刚石研究的不断深入, 人们发现金刚石的许多重要的性质, 如热学、光学以及电学性质与其含有的少量杂质有关^[6-8]. 于是人们开始对金刚石进行不同元素的掺杂实验, 最初注意力主要集中在 N, B 两种元素上^[9,10], 随着同步分析手段的不断进步, 人们发现天然金刚石中除了含有大量的氮元素以外, 还有较高含量的氢元素. 1967 年, Chrenko 等^[11] 在天然金刚石中心区域的红外光谱中发现了 3107 和 1405 cm^{-1} 特征峰, 提出这两个特征峰可能是由 $\text{C}-\text{H}$ 键的振动所

引起. 随后在 1971 年, Runciman 和 Carter^[12] 在一些 Ia 型金刚石的非中心区域光谱中发现了相同的特征峰, 并提出 3107 和 1405 cm^{-1} 分别由 $X-\text{H}$ 键的拉伸振动和弯曲振动引起的模型. Woods 和 Collins^[13] 通过对大量的 Ia 型金刚石红外光谱的分析, 验证了 Runciman 的模型, 得出这两个特征峰由乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 所引起, 并且它们分别对应于 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动频率和弯曲振动频率, 同时得出氢原子同氮原子一样, 普遍存在于金刚石中.

得知氢原子普遍存在于天然金刚石中之后, 人们开始把目光转移到人工合成金刚石上^[14-17]. 起初并没有在人工合成金刚石的红外光谱中直接检测到氢原子特征峰. 1996 年 Kiflawi 等^[18] 对高温高压 (HTHP) 法合成的金刚石进行了退火处理 (9 GPa , $2650\text{ }^{\circ}\text{C}$), 在退火后的红外光谱中发现了 3107 cm^{-1} 峰的出现, 证实人工合成的金刚石中同

* 国家自然科学基金 (批准号: 51172089) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn

样存在氢原子. 本课题组在利用 $\text{TiH}_2^{[19]}$, $\text{LiH}^{[20]}$ 作为氢添加剂直接合成氢掺杂金刚石的研究中, 没有发现 3107 cm^{-1} 特征峰的存在. 而 3107 cm^{-1} 峰是所有 Ia 型天然金刚石红外光谱中普遍存在的一种氢杂质吸收峰, 因此我们期望直接合成带有 3107 cm^{-1} 红外特征峰的氮氢共掺杂金刚石. 我们相信这可能会对天然金刚石的形成机制的研究有一定的帮助.

2 实验

2.1 实验仪器与实验组装

本实验是在国产六面顶压机 (型号: SPD6 $\times$ 1200) 上进行的, 合成腔体直径为 13 mm. 生长的压力为 5.0—6.3 GPa; 温度为 1250—1550 $^{\circ}\text{C}$. 金刚石生长的组装图如图 1 所示. 在实验过程中, 使用高纯度鳞片状石墨粉 (99.99%) 作为碳源, 选取传统的高纯 $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金粉末作为触媒材料, 选用高纯 P_3N_5 (99.99%) 作为触媒氮源, 利用腔体内部封存的空气作为氢的来源. 为了让 P_3N_5 能够均匀地分布在触媒中, 在合成之前先将称量好的触媒与 P_3N_5 利用球磨机混合均匀, 然后再加入石墨粉二次球磨. 触媒与石墨的比例为 3 : 7. 然后将混合均匀的材料压制成为直径为 13 mm 的样品棒料, 再组装到叶腊石合成块中. 为了排除触媒、石墨以及腔体内部材料在组装过程中因暴露在空气中吸附的水分对实验数据的影响, 组装好的叶腊石块在合成之前放置在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的高温烘箱里脱水处理 2 h.

本实验的合成压力是根据 Bi, Ba 和 Tl 的高压相变点所建立的油压与腔体内部压力的定标曲线进行标定的, 合成温度根据 Pt6%Rh—Pt30%Rh 热电偶测定的输入功率与温度的关系曲线进行标定^[21]. 合成后的样品放置于烧杯中, 加入一定比例的浓硫酸与浓硝酸并加热, 将残留石墨、触媒以及合成的金刚石晶体分离开. 然后将分离后的金刚石晶体利用浓硫酸加热去除残留在金刚石表面的

触媒与石墨, 最后用清水洗去附着在金刚石表面的酸液.

2.2 样品表征

处理后的金刚石通过光学显微镜观察晶体形貌, 利用电子显微镜对金刚石晶体进行了微观结构观察, 通过傅里叶变换显微红外光谱 (FTIR) 对金刚石内部杂质的种类以及存在形式进行考察.

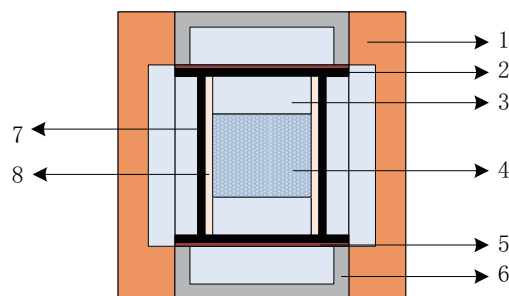


图1 合成块组装图 1, 叶腊石; 2, 石墨片; 3, 白云石; 4, 样品; 5, 金属片; 6, 钢帽; 7, 石墨管; 8, 绝缘管

3 结果与讨论

3.1 金刚石的光学照片

图 2 给出了铁镍触媒在添加前后的晶体照片. 图 2(a) 为没有添加 P_3N_5 时合成的晶体照片, 晶体为黄色的六八面体; 图 2(b) 为 P_3N_5 添加量为 0.4 wt.% 时在 6.3 GPa, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下合成出的晶体照片, 晶体为深绿色, 晶体中 $\{111\}$ 晶面比较发达, 同时出现柱晶; 图 3(c) 为 TiH_2 添加量为 0.1 wt.% 时在 5.5 GPa, 1380 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下合成的晶体照片, 由于 Ti 具有除氮作用因此晶体为无色, 晶体中含有少量的黑色包裹体^[19].

3.2 金刚石晶体的 FTIR

图 3 分别给出了天然金刚石、人工合成的普通 Ib 型金刚石以及掺氢金刚石晶体的红外光谱. 氮的

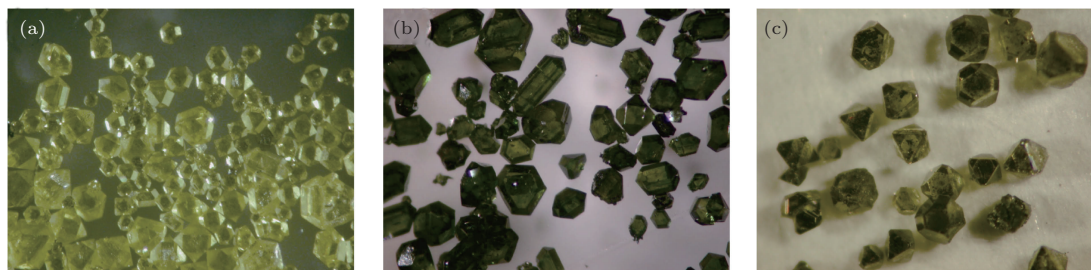


图2 合成金刚石晶体照片 (a) 未添加 P_3N_5 ; (b) 添加 0.4 wt.% P_3N_5 ; (c) 添加 0.1% TiH_2

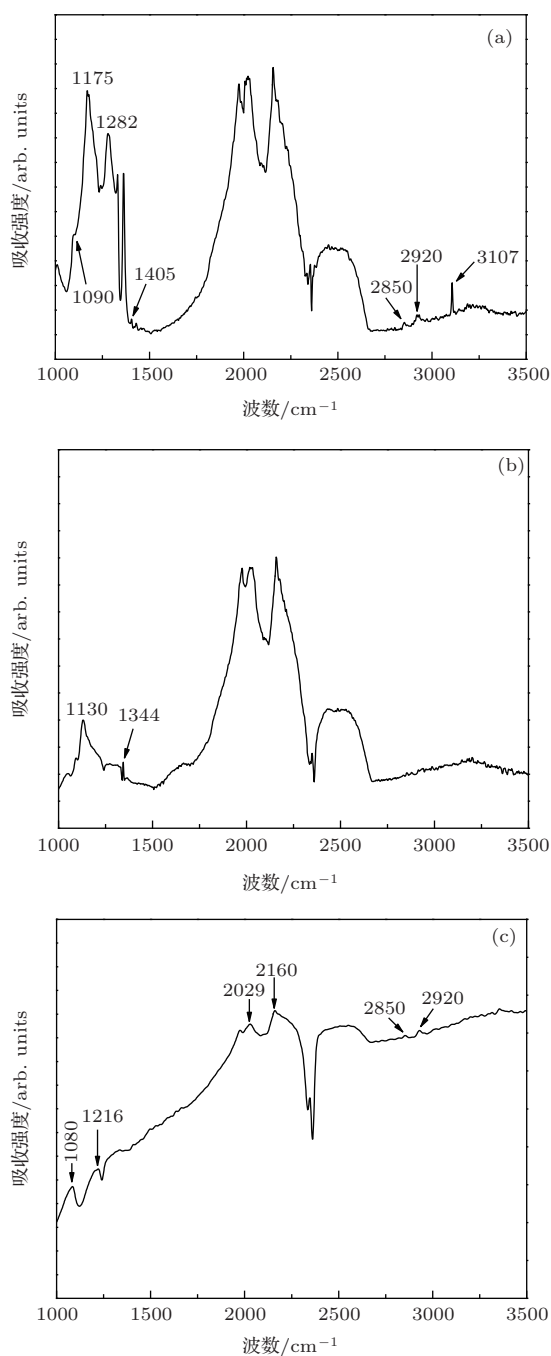


图3 天然金刚石、人工合成的普通Ib型金刚石以及掺氢金刚石晶体的FTIR

存在形式以及含量可以通过单声子区域(900—1400 cm^{-1})检测到, 1130和1344 cm^{-1} 对应游离态的单个氮原子(C心), 1282 cm^{-1} 对应的是聚集态的氮原子对(A心), 1090和1175 cm^{-1} 对应着4个聚集态氮原子(B心). 图3(a)所示为天然金刚石的红外光谱, 从图中可以发现1090, 1175和1282 cm^{-1} 特征峰存在, 说明在天然金刚石中氮元素主要以B心和A心形式存在, 没有发现C心的特征峰. 同时图中出现了1405, 2850, 2920和3107 cm^{-1} 的氢杂质的特征峰, 其

中2850和2920 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别对应着 sp^3 杂化C—H键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动[22–24]. 3107和1405 cm^{-1} 两个吸收峰由乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 所引起, 它们分别对应于C—H键的伸缩振动频率和弯曲振动频率, 并且3107 cm^{-1} 相对于2850和2920 cm^{-1} 的峰值较强. 图3(b)所示为人工合成的普通Ib型金刚石的红外光谱. 从谱中可以看出, 普通的Ib型金刚石只含有少量的C心形式的氮原子, 在3000 cm^{-1} 附近没有发现氢杂质的吸收峰. 图3(c)为 TiH_2 添加量为0.1 wt.%时的氢掺杂金刚石的红外光谱. 由于Ti原子的掺入, 晶体红外光谱中没有氮原子的吸收峰出现, 但是出现了对应着 sp^3 杂化C—H键的2850和2920 cm^{-1} .

图4为人工合成氮氢共掺杂金刚石晶体的FTIR. 图4(a)所示为C心单独存时的FTIR, 图中只有2850和2920 cm^{-1} 特征峰存在. 从图4(b)和(c)中发现1130和1282 cm^{-1} 两个特征峰同时存在, 也就是说晶体是A心与C心的复合形式. 并且在1282 cm^{-1} 出现的时候也发现了1405和3107 cm^{-1} 的特征峰, 而且随着1282 cm^{-1} 特征峰的增强, 3107 cm^{-1} 峰有增强的趋势.

表1是通过金刚石的FTIR计算氮在金刚石中以不同形式存在时的氮含量[25]. 从表中可以得出, a样品虽然只含有C心, 但总的氮含量最高达到1425 ppm (1 ppm = 10^{-6}), 样品b和c的氮含量比样品a的含量低许多, 但样品中含有A心. 同时样品c中的A心氮含量比样品b高115 ppm.

3.3 金刚石中氢与氮杂质的关系

通过图4及表1显示, 金刚石的红外光谱中1130 cm^{-1} 逐渐减弱, 其1282 cm^{-1} 处特征峰逐渐增强, 并且金刚石中总的氮含量随聚集态的氮原子A心含量的增加而逐渐减少. 并且3107 cm^{-1} 特征峰总是伴随着1282 cm^{-1} 特征峰出现. 从而得出3107 cm^{-1} 是否出现与金刚石中总的氮含量无关, 而与聚集态的A心有关, 并且随着A心氮含量的增加, 3107 cm^{-1} 的峰值有增强的趋势. 在图3(a)中3107 cm^{-1} 相对于2850和2920 cm^{-1} 较强, 说明氢在天然金刚石中主要以乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 形式存在. 图3(a)和图4中都存在2850和2920 cm^{-1} 特征峰, 虽然没有3107 cm^{-1} 峰那么尖锐, 却普遍存在. 由此可见以 sp^3 杂化C—H键形式存在的氢

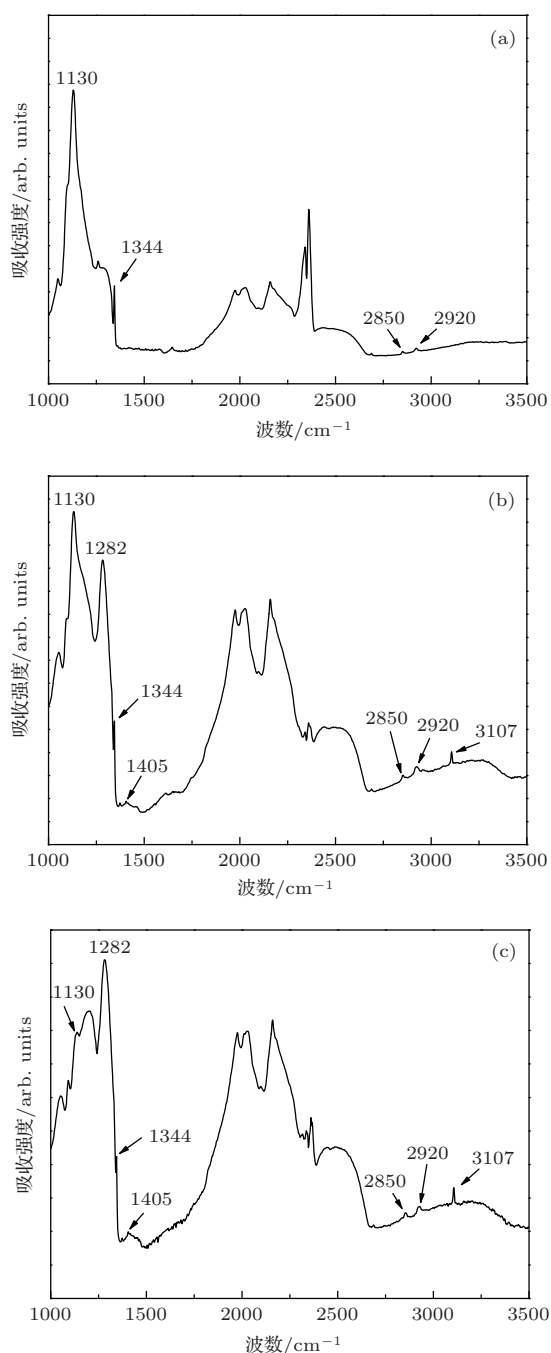


图4 人工合成的氮氢共掺杂金刚石晶体 FTIR

表1 金刚石中的氮含量

晶体编号	氮含量/ppm		
	C 心	A 心	总含量
a	1425	0	1425
b	529	202	731
c	371	317	688

更广泛地存在于金刚石中. 通过 Woods 和 Collins^[13] 对 Ia 型金刚石的红外光谱分析, 我们知道氢与氮一样是天然金刚石中最主要的杂质之

一. 因在现有的合成条件下金刚石中很难出现 B 心, 所以它与聚集态的 B 心的关系还有待进一步研究. 但本文直接合成出具有 3107 cm^{-1} 红外特征峰以及大量聚集态 A 心氮原子的金刚石单晶, 并且 C 心含量随着 A 心含量的增加而不断减少, 这可能预示着天然 Ia 型金刚石可能是直接形成的, 而不是有些学者认为的天然金刚石需在地幔中处于 $750\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下经过 10^9 年的长时间退火形成. 因此本文中乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 结构的氢原子与聚集态氮原子的关系, 对研究天然金刚石的形成机制提供了一种可行的方向.

我们认为合成氮氢共掺杂金刚石中的氢原子主要来源于腔体里的空气, 其在高温高压的条件下分解出氢原子在金刚石生长过程中进入金刚石晶格内部. 氮的含量以及不同存在形式直接影响氢在金刚石中的存在形式. 在我们以前的研究中, 使用别的氮化物作为氮源添加剂合成高氮金刚石, 以及利用 TiH_2 ^[19], LiH ^[20] 作为氢添加剂直接合成氢掺杂金刚石的红外光谱中都没有发现对应 3107 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$) 结构的氢原子. 分析原因可能有两种: 一是在以前的高氮或氢掺杂金刚石中 A 心的含量较少甚至检测不出, 而本文合成的金刚石中 A 心氮含量达到 $200\text{--}300\text{ ppm}$, 因此聚集态的氮原子的含量可能会影响氢杂质在金刚石中的存在形式. 还有一个原因可能是 P 原子对触媒性质的影响, 使得腔体中的氢原子更容易进入金刚石中, 并且以乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 的形式存在.

4 结 论

通过添加 P_3N_5 , 在 6.3 GPa , $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下合成出具有 3107 cm^{-1} 特征峰的氮氢共掺杂金刚石. 这比以往得到具有 3107 cm^{-1} 特征峰金刚石的条件低许多, 并得出 3107 cm^{-1} 的出现与聚集态的 A 心有关, 与总的氮含量无关. 同时金刚石中随着聚集态氮原子的出现, 总的氮含量降低, 其中 C 心含量随着 A 心含量的增加也在逐渐降低. 3107 cm^{-1} 的峰值随 A 心含量的增加有增强的趋势. 通过与天然金刚石红外光谱的比较, 乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 结构的氢原子与聚集态氮原子的关系, 为研究天然金刚石的形成机制提供了一种新的可行方向. 通过对氢杂质的不同特征峰的比较, 我们得出在天然金刚石中氢原子主要以乙烯基团 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 形式存, 但以 sp^3 杂化 $\text{C}\text{--}\text{H}$ 键形式存在的

氢原子更普遍地存在于金刚石中. 我们期望氢与聚集态氮原子的这种关系能为天然金刚石形成机制的研究提供帮助, 而本文体系所需的较低的合成条件能为氢与其他杂质元素的共掺杂提供帮助.

参考文献

- [1] Kim Y D, Choi W, Wakimoto H, Usami S, Tomokage H, Ando T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3219
- [2] Zhang W J, Wu Y, Wong W K, Meng X M, Chan C Y, Bello I, Lifshitz Y, Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3365
- [3] Wang J, Chen G, Chatrathi M P, Fujishima A, Tryk D A, Shin D 2003 *Anal. Chem.* **75** 935
- [4] Shin D, Sarada B V, Tryk D A, Fujishima A, Wang J 2003 *Anal. Chem.* **75** 530
- [5] Hu M H, Ma H A, Yan B M, Zhang Z F, Li Y, Zhou Z X, Qin J M, Jia X P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078102 (in Chinese)[胡美华, 马红安, 颜丙敏, 张壮飞, 李勇, 周振翔, 秦杰明, 贾晓鹏 2012 物理学报 **61** 078102]
- [6] Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, Kanda H 2001 *Science* **292** 1899
- [7] Yu B D, Miyamoto Y, Sugino O 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 976
- [8] Polyakov V I, Rukovichnikov A I, Rossukanyi N M, Ralchenko V G 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 593
- [9] Zhang Z F, Jia X P, Liu X B, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038103
- [10] Liang Z Z, Kanda H, Jia X P, Ma H A, Zhu P W, Guan Q F, Zang C Y 2006 *Carbon* **44** 913
- [11] Chrenko R M, McDonald R S, Darrow K A 1967 *Nature* **213** 474
- [12] Runciman W A, Carter T 1971 *Solid St. Commun.* **9** 315
- [13] Woods G S, Collins A T 1983 *J. Phys. Chem. Solids* **44** 471
- [14] Palyanov Y N, Kupriyanov I N, Borzdov Y M, Sokol A G, Khonkhryakov A F 2009 *Cryst. Growth. Des.* **9** 2922
- [15] Meng Y F, Yan C S, Lai J, Krasnicki S, Shu H Y, Yu T, Liang Q, Mao H K, Hemley R J 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 17620
- [16] Charles S J, Butler J E, Feygelson B N, Newton M E, Carroll D I, Steeds J W, Darwish H, Yan C S, Mao H K, Hemley R J 2004 *Phys. Status Solidi A* **201** 2473
- [17] Borzdov Y, Pal'yanov Y, Kupriyanov I, Gusev V, Khokhryakov A, Sokol A, Efremov A 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 1863
- [18] Kiflawi I, Fisher D, Kanda H, Sittas G 1996 *Diam. Relat. Mater.* **5** 1516
- [19] Zhang Z F, Jia X P, Sun S S, Liu X B, Li Y, Yan B M, Ma H A 2013 *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.* **38** 111
- [20] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Zhang Z F, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058101
- [21] Ma H A, Jia X P, Chen L X, Zhu P W, Guo W L, Guo X B, Wang Y D, Li S Q, Zou G T, Bex P 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 11269
- [22] Coudberg P, Catherine Y 1987 *Thin Solid Films* **146** 93
- [23] McNamara K M, Williams B E, Gleason K K, Scruggs B E 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 2466
- [24] Field J E 1992 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London: Academic) pp36–41, 81–179
- [25] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1441

Characterization of typical infrared characteristic peaks of hydrogen in nitrogen and hydrogen co-doped diamond crystals*

Yan Bing-Min¹⁾ Jia Xiao-Peng¹⁾ Qin Jie-Ming²⁾ Sun Shi-Shuai¹⁾
Zhou Zhen-Xiang¹⁾ Fang Chao¹⁾ Ma Hong-An^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 5 October 2013; revised manuscript received 30 October 2013)

Abstract

The 3107 cm^{-1} peak is observed in the infrared absorption spectra of all types of Ia diamonds, but it has not been observed in the iron-based catalyst. A series of nitrogen and hydrogen-doped diamond crystals is successfully synthesized using P_3N_5 as the nitrogen source in a catalyst-carbon system at a lower pressure and temperature (6.3 GPa, $1500\text{ }^\circ\text{C}$). Fourier transform infrared micro-spectroscopy reveals that the hydrogen atoms existing in the synthesized diamond are in two forms. The one is attributed to the C—H bond stretching (3107 cm^{-1}) and bending (1405 cm^{-1}) vibrations of the vinylidene group ($>\text{C}=\text{CH}_2$). The other is due to sp^3 hybridization C—H bond symmetric (2850 cm^{-1}) and anti-symmetric (2920 cm^{-1}) vibrations. According to our result, we find that the 3107 cm^{-1} hydrogen absorption peak is related to the aggregated nitrogen in synthetic diamond. The 3107 cm^{-1} peak could not be observed in synthetic diamond without aggregated nitrogen, even if it has a high nitrogen concentration. And the hydrogen absorption peaks at 2920 and 2850 cm^{-1} are more widespread than the absorption peak at 3107 cm^{-1} , this suggests that the sp^3 C—H bond more widely exists in diamond than the vinylidene group ($>\text{C}=\text{CH}_2$). Infrared spectra analysis indicates that the hydrogen impurity mainly exists in the natural diamond as vinylidene group as seen from the absorption peak intensity. We believe that our results provide a new way to study the formation mechanism of the natural diamond. Moreover, the ideal synthesis condition in our system supplies a possible way for us to design n-type diamond semiconductor.

Keywords: diamond, nitrogen and hydrogen co-doped diamond crystals, Fourier transform infrared spectra

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.63.048101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172089).

† Corresponding author. E-mail: maha@jlu.edu.cn